

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170253

数字出版日期: 2018-11-27; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20181127.1139.008.html>

工业碱木素不同纯化方法的效果比较

谭惠珊¹, 惠岚峰^{1,2}, 刘梦茹², 王倩倩¹, 许海洋¹

(1. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457;

2. 制浆造纸工程国家重点实验室, 华南理工大学, 广州 510640)

摘要: 利用酸析法从黑液中分离粗木素, 采用甲酚硫酸法、液-液抽提法及弱酸法对所得粗木素进行纯化, 通过红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM)、X 射线荧光光谱 (XRF)、热重 (TGA) 分析对木素纯化前后的结构变化、表面形态变化、无机盐杂质去除率及热稳定性的变化进行表征, 对比 3 种不同方法对粗木素的纯化效果。结果表明, 所用纯化方法基本没有破坏木素的结构, 纯化后木素的无机盐含量降低, 热稳定性提高, 其中弱酸法是 3 种纯化方法中无机盐去除率最高的方法, 甲酚硫酸法所得纯化木素的热稳定性最好。

关键词: 碱木素; 纯化; 表征

中图分类号: O658.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2019)02-0040-05

Comparison of the Effects of Different Purification Methods for Industrial Alkali Lignin

TAN Huishan¹, HUI Lanfeng^{1,2}, LIU Mengru², WANG Qianqian¹, XU Haiyang¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,

Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,

Guangzhou 510640, China)

Abstract: Crude lignin was separated from black liquor with acid precipitation method first. Crude lignin was then purified by using three different methods: cresol and sulphuric acid method, liquid-liquid extraction method and weak acid method. The changes of lignin's structure, surface morphology, inorganic salt removal rate and the thermo stability before and after purification were characterized with FTIR, SEM, XRF and TGA. So the effect of three purification methods would be compared. The results show that the structure of lignin has not been destroyed, the content of inorganic salt has been decreased and the thermo stability of lignin has been improved. The most inorganic salt can be removed with the weak acid method and the thermo stability of lignin is the best when purified with the cresol and sulphuric acid method.

Key words: alkali lignin; purification; characterization

制浆造纸工业发展日益成熟, 而碱法制浆产生的黑液中含有大量的木素及糖类有机化合物, 其中木素占据较大比例。木素是天然的芳香族高分子化合物, 由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接而成。继纤维素之后, 木素是第二大天然有机物, 也是自然界唯一一种可再生的芳香族化合物^[1], 具有重要的开发及利用价值。

从碱法制浆黑液中分离纯化工业木素, 进一步分析研究木素的结构与特性, 对于实现工业木素的高值化利用具有重大意义。黑液成分复杂, 从黑液中分离得到的粗木素必须经过进一步除杂纯化^[2], 所得分析结果才有可能为木素化学结构方面的研究提供更为可靠的信息。

纯化木素的方法众多, 技术成熟, 但对于各种方

收稿日期: 2017-09-15; 修回日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21576213); 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目 (201504)

作者简介: 谭惠珊 (1992—), 女, 广东人, 硕士研究生; 通信作者: 惠岚峰, 教授, huipeak@163.com

法的优缺点,目前还没有较完整的分析对比. 本实验采用传统酸析法从黑液中分离粗木素,应用甲酚硫酸法、液-液抽提法、弱酸法对粗木素进行纯化. 本文对纯化木素的结构、无机盐杂质的去除率以及热稳定性进行分析,对比并总结了3种不同纯化方法的优缺点,所得结果将有利于木素纯化方法的进一步优化.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

阔叶木硫酸盐法制浆黑液,由工厂提供. 浓硫酸、浓盐酸、醋酸、甲酚、乙醚、二氧六环、吡啶、三氯甲烷、碳酸氢钠,分析纯;正己烷,色谱纯,国药集团化学试剂有限公司.

FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),天津港东科技发展股份有限公司;JSM-IT300 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;S4 Pioneer 型 X 射线波长色散性荧光光谱仪(XRF),德国 Bruker 公司;Q50-TGA 型热重分析仪(TGA),美国 TA 仪器公司.

1.2 粗木素的制备

取黑液置于烧杯中,75℃恒温加热. 向黑液中滴加浓硫酸,控制滴加速率,用 pH 试纸测定黑液的 pH,调节 pH 至 3. pH 稳定后,将烧杯置于 75℃水浴保温,黑液会出现絮凝. 静置 30 min 后,过滤得固体颗粒,用去离子水洗涤,并置于真空干燥箱 60℃干燥,制得粗木素^[3].

1.3 纯化方法

1.3.1 甲酚硫酸法

取粗木素置于烧杯中,加入一定量的甲酚,搅拌 3 min 后,加入质量分数为 60% 的 H_2SO_4 溶液混合搅拌;40℃下反应 30 min 后,将产物转移到分液漏斗,加入去离子水,振荡均匀,静置后迅速分为两层. 将有机层滴入过量乙醚中,离心分离沉淀得到木素,先用乙醚洗涤,再用蒸馏水洗涤至中性,并置于真空干燥箱 60℃干燥,得到纯化木素^[4].

1.3.2 液-液抽提法

将粗木素在吡啶-醋酸-水(体积比为 9:1:4)混合溶液中充分溶解^[5],混合比例为木素(g):混合溶液(mL)=1:28;向所得混合溶液中加入适量三氯甲烷,调整混合比例为木素(g):混合溶液(mL)=1:36;混合均匀后 40℃静置 4 h,转移至分液漏斗中,分层后收集下层溶有木素的三氯甲烷相. 向剩下的沉淀层和水层中加入三氯甲烷,再次萃取,充分混

合后静置,收集下层溶有木素的三氯甲烷相. 合并两次的萃取液,室温下旋转蒸发除去三氯甲烷,加入无水乙醚,过滤,收集沉淀木素,并在真空干燥箱 60℃干燥,得到纯化木素^[6].

1.3.3 弱酸法

将粗木素溶于二氧六环-盐酸(体积比为 85:15)溶液中,盐酸溶液的质量分数为 10%,木素的质量分数为 5%. 加盐酸调节溶液 pH 至 2,通入氮气,80℃加热回流 2 h,过滤取滤液,杂质用二氧六环-盐酸溶液洗涤,碳酸氢钠中和^[7]. 滤液在 40℃下加热浓缩后,滴加到 pH 为 2 的盐酸溶液中,过滤得木素,冷冻干燥后用正己烷洗涤,置于真空干燥箱 60℃干燥,得到纯化木素^[8].

1.4 分析方法

1.4.1 红外光谱分析^[9]

将 105℃干燥 3 h 后的木素与 KBr 按 1:100 的质量比研细并混合均匀,置于模具中压片,压力控制在 10 MPa,时间 1 min. 压好的薄片用傅里叶红外光谱仪检测木素结构,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} .

1.4.2 扫描电镜分析

将分散好的样品粘在样品座的导电胶带上,并喷金. 安装样品,并进行观察,调整清晰度后,拍摄并记录图像.

1.4.3 X 射线荧光光谱分析

预热并校正仪器. 样品定位,测定样品. 根据要求选取分析元素,并对其进行定量分析.

1.4.4 热重分析

取适量木素放入玛瑙研钵中研细,取 10 mg 木素均匀平铺在铂金称量盘面,测试样品. 以高纯氮气为载体,流量 40 mL/min. 升温速率 20℃/min,升温区间 30~800℃.

2 结果与讨论

2.1 纯化木素的回收率

3 种不同方法所得纯化木素的回收率见表 1. 相比液-液抽提法,甲酚硫酸法中纯化木素的回收率更高,这是因为甲酚是木素的良好溶剂,其在该反应体系中能快速被木素吸收,保护木素免受浓硫酸的作用发生缩合而改变结构. 另外,浓硫酸会破坏木素与糖类之间的连接,并溶解被分离开来的糖类,从而纯化木素. 甲酚与木素有较强亲和力,而且甲酚与硫酸不混溶,致使甲酚中的木素大部分被回收. 液-液抽提法中,溶液会分为 3 层,分别是有机溶剂层、水层和

沉淀层,该沉淀层中主要是木素-碳水化合物复合体(即 LCC),醋酸-吡啶-水和三氯甲烷体系不能使 LCC 中的木素与糖分离,导致木素无法被分离出来,最后仍有不少木素留在沉淀层中未能得到分离,从而降低了纯化木素的回收率.弱酸法的纯化木素回收率最高,主要是因为盐酸能使木素与糖类分离,实现木素的除杂纯化.

表 1 3 种不同方法所得纯化木素的回收率

Tab. 1 The yield of pure lignin separated with three different methods

纯化方法	回收率/%
甲酚硫酸法	62.0
液-液抽提法	44.0
弱酸法	77.6

2.2 粗木素与纯化木素的红外光谱分析

木素纯化前后的红外光谱如图 1 所示,与之对应的吸收峰归属见表 2. 由图 1 及表 2 可以看出: $3\,425\text{ cm}^{-1}$ 处附近均有羟基强烈的伸缩振动峰,吸收峰面积较大; $2\,931$ 、 $2\,844\text{ cm}^{-1}$ 处有甲基、亚甲基 C—H 键的伸缩振动峰; $1\,325$ 、 $1\,113\text{ cm}^{-1}$ 处附近出现较

强的 C—C 键特征吸收峰,表明该木素含有较多的紫丁香基和愈创木基. 推断可知,黑液木素主要是由紫丁香基和愈创木基两种结构单元组成,各个结构单元之间是通过醚键和碳碳单键相连接. 另外以上这些吸收峰都是木素结构的典型红外吸收峰,而且在这些波数范围内,基本没有其他红外吸收峰,表明从粗木素到纯化木素,木素的结构基本没有遭到破坏,此分析结果与文献[10]结果基本一致.

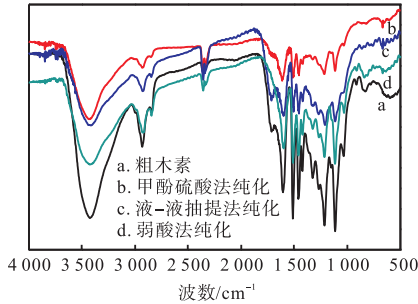


图 1 纯化木素与粗木素的红外光谱对比

Fig. 1 Infrared spectra comparison of lignin before and after purification

表 2 木素纯化前后的红外光谱吸收峰归属

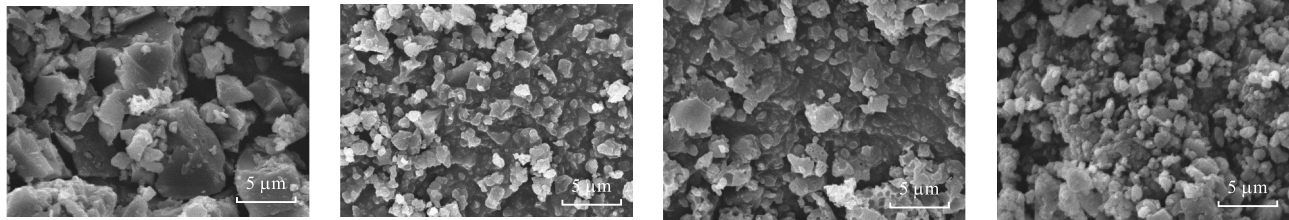
Tab. 2 Infrared absorption peaks of lignin before and after purification

波数/ cm^{-1}				吸收峰归属
粗木素	甲酚硫酸法纯化木素	液-液抽提法纯化木素	弱酸法纯化木素	
3 425	3 433	3 417	3 423	羟基 O—H 伸缩振动
2 931	2 931	2 927	2 931	亚甲基 C—H 伸缩振动
2 844	2 848	2 846	2 837	甲基 C—H 伸缩振动
1 712	1 714	1 712	1 701	C=O 伸缩振动
1 604	1 612	1 599	1 599	芳环振动
1 512	1 512	1 504	1 512	芳环振动
1 421	1 417	1 419	1 421	芳环振动
1 325	1 323	1 317	1 325	紫丁香基
1 267	1 263	1 269	1 267	C—O 伸缩,愈创木基
1 213	1 215	1 209	1 215	C—O 伸缩,芳环
1 113	1 113	1 113	1 113	紫丁香基和愈创木基 C—C
1 034	1 032	1 044	1 032	芳香核 C—H 面外弯曲振动

2.3 粗木素与纯化木素的 SEM 分析

粗木素、甲酚硫酸法纯化木素、液-液抽提法纯

化木素和弱酸法纯化木素的扫描电子显微镜图如图 2 所示.



(a) 粗木素 (b) 甲酚硫酸法纯化木素 (c) 液-液抽提法纯化木素 (d) 弱酸法纯化木素

图 2 粗木素和纯化木素的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of lignin before and after purification

从扫描电镜图中可以发现:粗木素表面比较粗糙,粒度较大.这可能是由于粗木素中含有的杂质与粗木素胶黏在一起,导致其表面没有明显的颗粒分布.而纯化木素的表面形态是不规则的颗粒状,粒度较小.木素纯化前后的表面形态变化说明,在纯化过程中大部分杂质被除掉.杂质去除后,纯化木素的表面形态变得比较疏松,此结果与文献[11]的结果基本一致.

表 3 粗木素及纯化木素的无机盐含量

Tab. 3 Inorganic salt content of lignin before and after purification

样品	质量分数/%											
	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Cl	Cu	总计
粗木素	0.016 1	0.017 1	0.073 2	0.350 0	1.010	0.063 6	1.249	0.371	0.073 7	0	0	3.22
甲酚硫酸法纯化木素	0	0.005 6	0.055 9	0.506 0	2.219	0.040 3	0.020	0.108	0	0	0.020 0	2.97
液-液抽提法纯化木素	0	0	0.059 1	0.442 0	1.020	0.045 8	0.417	0.268	0.085 7	0	0	2.34
弱酸法纯化木素	0.064 2	0	0.020 6	0.024 6	0.982	0	0.154	0.226	0	0.311	0.019 7	1.80

2.5 粗木素与纯化木素的热稳定性分析

粗木素及纯化木素的热重分析曲线如图 3 所示.

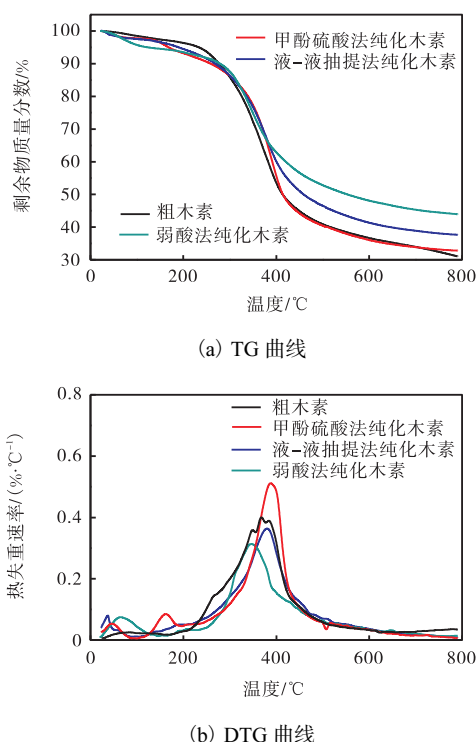


图 3 粗木素和纯化木素的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis curves of lignin before and after purification

由图 3 可知:随着温度的升高,木素的 TG 曲线迅速下降,木素开始失重,其 DTG 曲线开始上升,意味着失重速率在逐渐增大.当 TG 曲线和 DTG 曲线几乎不变时,表示木素的降解反应结束.从 TG 和 DTG 曲线上可以看出:升温速率为 20 °C/min 时,木

2.4 木素纯化前后所含无机盐的 XRF 分析

X 射线荧光光谱测定粗木素和纯化木素中所含无机盐杂质组分含量的计算结果见表 3.从表 3 可知:粗木素经甲酚硫酸法、液-液抽提法和弱酸法纯化后,其无机盐杂质含量均有所降低,分别从 3.22% 降至 2.97%、2.34% 和 1.80%,说明有部分杂质得以去除.在这 3 种方法中,弱酸法去除的无机盐杂质最多,其次是液-液抽提法,最后是甲酚硫酸法.

素在 160 °C 前的质量损失是由木素水分以及小分子杂质的损失造成的.而木素自身的降解主要发生在 160 ~ 460 °C,此过程主要分为两个阶段.第一阶段(160 ~ 300 °C)的失重程度不是特别大,属于解聚或“玻璃化转化”的缓慢过程;第二阶段(300 ~ 460 °C)是木素热解的主要阶段,其中伴随着化学键的断裂.在 460 °C 以后,残留物缓慢分解,最后生成炭和灰分,木素的降解到 800 °C 时基本结束.

由 TG 曲线可以看出:粗木素的失重率约为 70%,甲酚硫酸法纯化木素的失重率约为 66%,液-液抽提法纯化木素的失重率约为 62%,弱酸法纯化木素的失重率约为 55%.

由 DTG 曲线可知:粗木素的最高降解速率出现在 368 °C,甲酚硫酸法纯化木素的最高降解速率出现在 387 °C,液-液抽提法纯化木素的最高降解速率出现在 380 °C,弱酸法纯化木素的最高降解速率出现在 346 °C.

3 结 论

(1)甲酚硫酸法、液-液抽提法和弱酸法中,弱酸法的纯化木素回收率最高,这和有机溶剂与木素的反应有关.

(2)用弱酸法纯化的工业碱木素对无机盐杂质的去除率比液-液抽提法和甲酚硫酸法纯化的高.弱酸法纯化后,木素的无机盐含量由粗木素的 3.22% 降低到 1.80%.

(3)木素纯化前后的红外光谱图显示,其结构基

本不变,说明所使用的纯化方法没有破坏木素结构。

(4)木素纯化前后的热重分析表明,木素的降解温度主要在 160~460℃。粗木素的最大失重峰出现在 368℃。甲酚硫酸法纯化后,木素的最高降解速率对应温度比粗木素提高 19℃,热稳定性得到提高。相比液-液抽提法和弱酸法,甲酚硫酸法纯化木素热稳定性最好。

参考文献:

- [1] 王华,陈明强,张晔,等. 木质素分离研究进展[J]. 广州化工,2012,40(6):7-9.
- [2] 任苗苗,吕惠生,张敏华,等. 木质素资源利用的研究进展[J]. 高分子通报,2012(8):44-49.
- [3] 文志军,张安龙,杜煜. 碱法制浆黑液中木素的提取及综合应用综述[J]. 西北轻工业学院学报,2002,20(3):92-96.
- [4] 何伟,沙萍,郇颍生. 工业碱木素的纯化方法:甲酚-硫

酸法[J]. 中国造纸,1991,10(3):8-12.

- [5] Lundquist K, Ohlsson B, Simonson R. Isolation of lignin by means of liquid-liquid extraction[J]. Svensk Papperstidning, 1977, 80(5):143-144.
- [6] 崔金龙,李海明,毕佳捷. 离子色谱在造纸原料碳水化合物分析中的应用[J]. 大连工业大学学报,2013(6):432-436.
- [7] 邢玉柱. 二氧六环木素的制备[J]. 天津造纸,1983(3):121-122.
- [8] 刘玉. 三倍体毛白杨 EMCC 蒸煮和 TCF 漂白及其木素结构变化的研究[D]. 广州:华南理工大学,2005.
- [9] 张春敬,刘玉. 黑液中提取碱木素(溶出木素)的研究进展[J]. 华东纸业,2011,42(6):70-75.
- [10] 赵吉,丁子栋,王兴,等. 乙醇木素纯化及其结构表征[J]. 中国造纸,2016,35(3):29-33.
- [11] 陈琳,范峰,凌凤香,等. 造纸黑液纯化木素的结构及热性质表征[J]. 当代化工,2008,37(4):382-385.

责任编辑:周建军

(上接第 29 页)

American Surgeon,2010,76(12):1397-1400.

- [5] Brownell J E, Allis C D. Special HATs for special occasions: Linking histone acetylation to chromatin assembly and gene activation[J]. Current Opinion in Genetics & Development, 1996, 6(2):176-184.
- [6] Khochbin S, Verdel A, Lemerrier C, et al. Functional significance of histone deacetylase diversity[J]. Current Opinion in Genetics & Development, 2001, 11(2):162-166.
- [7] 于亚平,王学文. 组蛋白乙酰化酶和去乙酰化酶在细胞增生分化和肿瘤发生中的作用[J]. 医学研究生学报,2001,14(3):249-252.
- [8] 王箐,吴维光,闫洪亮,等. 组蛋白去乙酰化酶抑制剂 SAHA 体外抑制人卵巢癌 SKOV3 细胞的实验研究[J]. 中国肿瘤临床,2013,40(12):698-701.
- [9] Richon V M, Emiliani S, Verdin E, et al. A class of hy-

brid polar inducers of transformed cell differentiation inhibits histone deacetylases[J]. Cell Biology, 1998, 95(6):3003-3007.

- [10] Munster PN, Troso-Sandoval T, Rosen N, et al. The histone deacetylase inhibitor suberoylanilide hydroxamic acid induces differentiation of human breast cancer cells[J]. Cancer Research, 2001, 61(23):8492-8497.
- [11] 于涛,张鹏,鹿全意,等. 组蛋白去乙酰化酶抑制剂 SAHA 诱导骨髓瘤细胞的凋亡[J]. 中国组织工程研究,2012,16(6):1062-1066.
- [12] Sterner D E, Berger S L. Acetylation of histones and transcription-related factors[J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2000, 64(2):435-459.
- [13] Tan J, Cang S, Ma Y, et al. Novel histone deacetylase inhibitors in clinical trials as anti-cancer agents[J]. Journal of Hematology & Oncology, 2010, 3:5.

责任编辑:郎婧